

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-29924

(43) 公開日 平成7年(1995)1月31日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
H01L 21/441		7376-4M
21/28	301	H 7376-4M
33/00		D 7376-4M

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-171659

(22) 出願日 平成5年(1993)7月12日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 山田 隆史

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 山下 正史

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

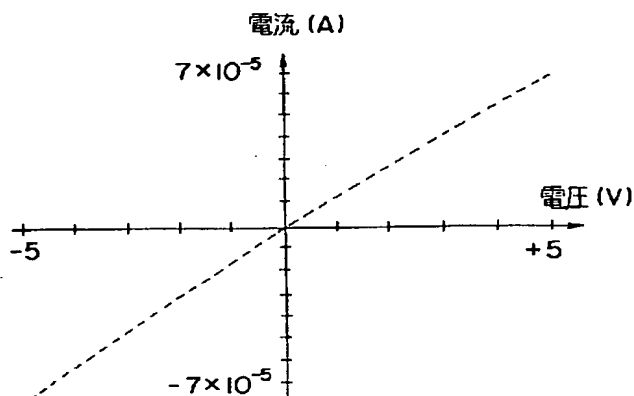
(74) 代理人 弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

(54) 【発明の名称】 化合物半導体装置およびその製造装置

(57) 【要約】

【目的】 良好なオーミック接触性コンタクト層を有する化合物半導体装置およびその製造装置を提供する。

【構成】 窒素多量ドープのp型ZnSeのコンタクト層は、窒素原子濃度 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上、層厚1.5、 μm を有している。このコンタクト層上に500 μm ϕ のAu電極と、その周りに150 μm のギャップを介し、約10倍の面積を有するAu電極とを形成し、この両Au電極間の電流-電圧(I-V)特性を測定したところ、ほぼ線形性を示した。また、これらの接触抵抗は $1.9 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}^2$ と比較的低い値となった。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも表面が、 ZnSe 、 ZnSSe 、 ZnS 、 ZnMgSe 、 ZnMgSSe 等のp型Ⅲ-Ⅴ族ワイドギャップ化合物半導体で構成された化合物半導体基板上に、オーミック接触を得るために前記p型Ⅲ-Ⅴ族ワイドギャップ化合物半導体を主成分として形成されたコンタクト層を備え、前記コンタクト層を介してオーミック電極が形成された化合物半導体装置において、前記コンタクト層に窒素原子が多量に混入されていることを特徴とする化合物半導体装置。

【請求項2】 前記コンタクト層に、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の窒素原子が混入されていることを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体装置。

【請求項3】 前記コンタクト層の厚さが、 10 nm 以下であることを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体装置。

【請求項4】 前記コンタクト層に、高周波(RF)または電子サイクロトロン共鳴(ECR)により生成された窒素プラズマを用いて窒素原子が多量に混入されていることを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体装置。

【請求項5】 前記コンタクト層に、プレーナードーピングにより窒素原子が多量に混入されていることを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体装置。

【請求項6】 少なくとも表面が、 ZnSe 、 ZnSSe 、 ZnS 、 ZnMgSe 、 ZnMgSSe 等のp型Ⅲ-Ⅴ族ワイドギャップ化合物半導体で構成された化合物半導体基板上に、オーミック接触を得るために前記p型Ⅲ-Ⅴ族ワイドギャップ化合物半導体を主成分とするコンタクト層を成長チャンバ内で分子線エピタキシャル成長法により形成する化合物半導体装置の製造装置において、前記成長チャンバ内に 1 mm φ以上のオリフィス径を有する高周波(RF)励起ガンまたは電子サイクロトロン共鳴(ECR)ガンを備えることを特徴とする化合物半導体装置の製造装置。

【請求項7】 成長チャンバ内で、 ZnSe 、 ZnSSe 、 ZnS 、 ZnMgSe 、 ZnMgSSe 等のp型Ⅲ-Ⅴ族ワイドギャップ化合物半導体を基板上に分子線エピタキシャル成長法により堆積して低抵抗層を形成し、オーミック接触を得るために前記p型Ⅲ-Ⅴ族ワイドギャップ化合物半導体を主成分とするコンタクト層を前記低抵抗層上に形成する化合物半導体装置の製造装置において、前記低抵抗層への窒素導入用の第1のラジカルガンと、前記コンタクト層への窒素導入用であって前記第1のラジカルガンよりオリフィス径の大きい第2のラジカルガンを前記成長チャンバ内に備えることを特徴とする化合物半導体装置の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、p型ワイドギャップⅢ-Ⅴ族化合物半導体のオーミックコンタクト層およびその製造装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 p型半導体用のオーミック電極形成に必要な事項として、

- 1) 非常に大きな仕事関数を持つ金属を使用すること、
 - 2) 金属との界面に高濃度ドーピングされた薄膜層を形成すること、
 - 3) 金属と半導体との界面に再結合中心を形成すること、
 - 4) 金属と半導体の合金反応によってバンドギャップを小さくすること、
- の4つが一般的に言われている。

【0003】 そこで従来は、上記の1)に示す仕事関数の大きい金属であるPtあるいはAu等の貴金属を用いて、p型オーミック電極を形成していたが、「高輝度青色発光のための電子材料技術p234 (株)サイエンスフォーラム」に示されるようにⅢ-Ⅴ族化合物半導体においては、いずれも電流-電圧特性で良好なオーミック特性が得られていない。

【0004】 しかし最近、p型 ZnSe において、半金属であるセレン化水銀(HgSe)、あるいはテルル化亜鉛(ZnTe)を金属とのコンタクト層に用いて良好なオーミック電極を形成しようとする試みがなされており、どちらも比較的良好なオーミック特性が得られている。前者は、「Appl. Phys. Lett. 61 (1992) pp. 2554-2556」に示されるように、半金属である HgSe をコンタクト層に用いることにより電流-電圧特性が略線形になり、このコンタクト層を用いて製作されたLEDの特性も向上している。また、後者は、「Appl. Phys. Lett. 61 (1992) pp. 3160-3162」に示されるように、コンタクト層に $\sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度の高濃度p型 ZnTe を使用し、さらにそのp型 ZnTe とp型 ZnSe との間の価電子帯のバンドオフセットによる障壁の影響をなくすために、 $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ の超格子グレーデッド層を用いている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このようにコンタクト層のキャリア濃度を増加させることにより、接触抵抗を減少させる手段を用いた場合、図7に示す ZnSe 中の窒素濃度に対するキャリア濃度の依存性から明らかなように(応用物理 Vol 62, No 2, 116, 1993)、 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上の窒素原子濃度での活性化率は著しく低下するため、このキャリア濃度から決定されるコンタクト層側の物性に起因する接触抵抗の減少はこれ以上望めない。すなわち、 ZnS

e, ZnSSe, ZnS, ZnMgSe, ZnMgSSe等のp型II-VI族化合物半導体はバンドギャップが大きく(ZnSeの場合、室温で2.7eV程度)、そのためp型結晶に金属を接触させると、多数キャリアであるホールに対して非常に高い障壁がその界面に形成されるが、p型結晶では上記のように高濃度ドーピングが達成されておらず、トンネル現象による効果も期待できない。このように現在p型ワイドギャブII-VI族化合物半導体に対する良好なオーミック接触電極の形成は困難な状況にある。

【0006】本発明は、このような従来の問題点に鑑みなされたもので、p型ワイドギャブII-VI族化合物半導体における良好なオーミックコンタクトを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するため、本発明は、少なくとも表面が、ZnSe, ZnSSe, ZnS, ZnMgSe, ZnMgSSe等のp型II-VI族ワイドギャップ化合物半導体で構成された化合物半導体基板上に、オーミック接触を得るためにp型II-VI族ワイドギャップ化合物半導体を主成分として形成されたコンタクト層を備え、コンタクト層を介してオーミック電極が形成された化合物半導体装置において、コンタクト層に窒素原子が多量(例えば $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上)に混入されていることとした。

【0008】また、このような目的を達成するため、本発明は、少なくとも表面が、ZnSe, ZnSSe, ZnS, ZnMgSe, ZnMgSSe等のp型II-VI族ワイドギャップ化合物半導体で構成された化合物半導体基板上に、オーミック接触を得るためにp型II-VI族ワイドギャップ化合物半導体を主成分とするコンタクト層を成長チャンバ内で分子線エピタキシャル成長法により形成する化合物半導体装置の製造装置において、成長チャンバ内に1mmφ以上のオリフィス径を有する高周波(RF)励起ガンまたは電子サイクロトロン共鳴(ECR)ガンを備えることとした。

【0009】

【作用】かかる構成によれば、コンタクト層に窒素原子を多量に(例えば $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上)混入させたことにより、これに接触する電極をオーミックに接触させ、また、接触抵抗を減少させることができる。また、コンタクト層の厚さが、10nm以下であることによってこのコンタクト層の直列抵抗を低減させることが可能である。コンタクト層に、高周波(RF)または電子サイクロトロン共鳴(ECR)により生成された窒素プラズマを用いて窒素原子が多量に混入することによっても上記と同様の作用を生ずる。さらに、コンタクト層に、プレーナードーピングにより窒素原子が多量に混入されていることによっても上記と同様の作用を生ずる。

【0010】また、コンタクト層に窒素原子を多量に混

入させるために、成長チャンバ内に1mmφ以上のオリフィス径を有する高周波(RF)励起ガンまたは電子サイクロトロン共鳴(ECR)ガンを備えることによって窒素ラジカルの流束を増加させ、p型II-VI族ワイドギャップ化合物半導体に短時間で窒素を導入することが可能である。

【0011】さらに、成長チャンバ内において、ZnSe, ZnSSe, ZnS, ZnMgSe, ZnMgSSe等のp型II-VI族ワイドギャップ化合物半導体を基板上に分子線エピタキシャル成長法により堆積して低抵抗層を構成し、次いでp型II-VI族ワイドギャップ化合物半導体を主成分とするコンタクト層を形成する化合物半導体装置の製造装置において、低抵抗層への窒素導入用の第1のラジカルガンと、コンタクト層への窒素導入用であって第1のラジカルガンよりオリフィス径の大きい第2のラジカルガンとを成長チャンバ内に備えることによって、化合物半導体表面を大気に晒すことなく、低抵抗層を形成した後にコンタクト層を形成できるため、化合物半導体表面を大気中の不純物から保護でき、良好なエピタキシャル層-コンタクト層界面を得ることができる。

【0012】

【実施例】図1は、本発明で用いる分子線エピタキシャル成長装置を示したものである。

【0013】この装置の導入チャンバ1には搬送室3が接続され、導入チャンバ1および搬送室3内は導入チャンバ1に接続された高真空用ポンプ2によって減圧されている。搬送室3はゲートバルブ4を介して成長チャンバ5に接続されている。そして、成長チャンバ5内の基板7の位置は、マニピレータ6によって調節されるようになっている。成長チャンバ5内には分子線源(セル8~10)が設けられており、セル8はZn分子線源、セル9はSe分子線源、セル10はZnCl₂分子線源である。また、この他に、0.1mmφのオリフィス径を有する窒素ラジカルガン11と、2mmφのオリフィス径を有する窒素ラジカルガン12が配置されている。この成長チャンバ5内はこれに接続された超高真空ポンプ17によって超高真空中に減圧されている。

【0014】このような装置を実現した後、次のような手順でコンタクト層25の形成を行う。図2は、このようなコンタクト層を形成した発光素子の断面図である。

【0015】まず、GaAs基板21を超高真空中で500℃に加熱することにより基板21表面の加熱を行い、基板21表面のクリーニングを行う。その後、GaAs基板21上にセル8~10から分子線を照射するとともに、ラジカルガンから窒素を照射して、図2のようなn'-ZnSe層22、n-ZnSe層23、p-ZnSe層24、窒素多量ドープp-ZnSe層からなるコンタクト層25を順次堆積する。n、n'の導電層はZnSe中にセル10からの塩素を混入することによ

10

20

30

40

50

て、またpの導電層はセル8、9からの分子線と同時にZnSe中にラジカルガン11からの窒素を混入することによって形成される。窒素多量ドーピングZnSe層からなるコンタクト層25は、セル8、9からの分子線と同時にラジカルガン12から多量の窒素を混入することによって形成される。その後、Auを主成分とするオーミック電極26、27をコンタクト層25の上面およびGaAs基板21の下面にそれぞれ形成し、発光素子を形成する。ここでコンタクト層25の窒素原子濃度は少なくとも $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。

【0016】このように、コンタクト層25に窒素原子を多量に混入することで、非常に容易にワイドギャップp型III-V族ワイドギャップ化合物半導体に対して接触抵抗の低い良好なオーミック電極を形成することが可能になる。窒素が多量に混入しているp型半導体薄膜層により金属との接触抵抗が減少し、良好なオーミック特性が得られる理由としては、以下のようなことが考えられる。半導体中に窒素原子を多量に混入させることにより、窒素原子の格子間原子、あるいはII族、VI族原子の空格子欠陥あるいは格子間原子等の点欠陥が形成される。そして、これらの複合欠陥が再結合中心として働くために、障壁が存在していても電流はそれらを介して容易に流れる。従って、接触抵抗は劇的に減少する。また、オーミックコンタクト層に同じZnSeを用いているので、コンタクト層/半導体層界面でバンドオフセットによる障壁がない、などの理由である。

【0017】なお、導電層のドーパントはn型として、Clの他に、Al、Ga、In、Iなどが挙げられ、またp型としてNの他に、Li、Na、K、O、As、Pなどが適用され得る。

【0018】上記実施例においては、p型ワイドギャップIII-V族半導体としてZnSeを用いたが、これは他のp型ワイドギャップIII-V族半導体ZnSSe、ZnS、ZnMgSe、ZnMgSSe等を用いても同様の接触抵抗の低減作用がある。また、上記実施例ではオーミック電極26としてAuを主成分とする金属を蒸着したが、本発明はこれら界面の欠陥を再結合中心として利用する等して、オーミック特性を得ているため、電極としては他の金属であっても同様の作用効果を生ずる。

【0019】また、上記実施例においてはラジカルガン11、12は高周波励起(RF)によって窒素ラジカルを生成するが、これは、電子サイクロトロン共鳴(ECR)により窒素ラジカルを形成し、コンタクト層25を形成しても同等の結果が得られる。ここで、これらのRFまたはECRを用いたラジカルガン12のオリフィス径は1mmφ以上あれば十分である。なお、導電層を形成するためのラジカルガン11はオリフィス径が大きい場合、基板7内に導入された窒素原子が活性化されないため、オリフィス径は0.2mmφ以下程度である必要

がある。

【0020】さらに、上記実施例では、コンタクト層25成長時に、セル8、9から照射される分子線と同時に、ラジカルガン12を用いて窒素ガスを基板7に供給したが、これは、分子線の照射と窒素ガスの供給を交互に行なう方法(プレーナードーピング方法)を用いても略同様の効果が得られる。

【0021】また、実際に次のような方法で本発明に係るコンタクト層およびこのコンタクト層を用いたLEDを試作し、これらについての評価を行った。

【0022】まず、基板(必要であれば、通常の方法で基板に素子などを形成しておく)を超高真空中で500℃に加熱することにより基板表面の加熱を行い、基板表面のクリーニングを行った。その後、図1に示すセル8、9より所定の分子線を基板に照射し、基板上に厚さ約1.5μmの高濃度p型ZnSe層をエピタキシャル成長させ、コンタクト層を形成した。成長時の基板温度は250℃とし、Se/Zn分子線強度比~1程度、成長速度0.8μm/hrで行った。窒素のドーピングには、高周波励起(RF)方式のラジカルガン12を用い、高周波出力を250W、窒素ガスの流量を略0.1sccmとした。なお、セル10はn型のZnSe層を成長させる場合に用い、ラジカルガン11はp型の導電層を形成する場合に使用する。

【0023】以上のようにして作製した窒素多量ドーピングp型ZnSeのコンタクト層に、500μmφのAu電極と、その周りに150μmのギャップを介し、約10倍の面積を有するAu電極とを形成した。この両Au電極間の電流-電圧(I-V)特性を測定したところ、図3に示すようにほぼ線形性を示した。

【0024】また、ネットアクセプタ濃度が $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度の低抵抗p型ZnSe結晶のI-V特性測定したところ、図4に示すように整流性を示した。これらの結果より、ZnSeに窒素を多量にドーピングすることによって、金属との接触抵抗を低減できることが判明した。

【0025】さらに、図5に示すように、この窒素多量ドーピングのコンタクト層内の窒素原子濃度分布をSIMS(2次イオン質量分析)法を用いて評価した。この図から明らかなように窒素の原子濃度は少なくとも $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上あり、コンタクト層の層厚は約1.5μmであることが判った。

【0026】さらに、標準的なトランスマッションラインモデル(TLM)パターン(特願平5-121395号参照)をこのコンタクト層上に形成し、接触抵抗の評価を行った。なお、オーミックをとるため、コンタクト層上にはAuを蒸着して合金化を行った。図6は、この接触抵抗の測定のために用いたTLMパターンの電極間距離に対する抵抗値を示したものである。この図から求められる接触抵抗は $1.9 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}^2$ と比較的低

い値となった。なお、このコンタクト層の比抵抗は $2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0027】また、図1に示すラジカルガン11を用いて低抵抗p型ZnSeエピタキシャル層を形成し、ラジカルガン12を用いて、このエピタキシャル層上に上記実施例と同様の方法で厚さ5nmの窒素多量ドーブのコンタクト層を成長させ、LEDを作製した。この際、n型ZnSe層はセル10を用いて成長させた。このようにして作製したLEDの特性を評価した結果、従来の約半分の電圧で同等のLED出力が得られた。なお、コンタクト層の層厚は厚くなるにつれて直列抵抗が増加するため、10nm以下に設定することが望ましい。

【0028】以上のような実施例のコンタクト層25を用いれば次のような格別の作用を奏することができる。第1に、p型ZnSe層に高周波励起(RF)方式または電子サイクロトロン共鳴(ECR)方式によって高濃度に窒素を混入し、コンタクト層25を形成することにより、これと金属を接触させた場合に良好なI-V特性、すなわちオーミック特性を得ることができる。第2に、このコンタクト層25とこれに接触する金属との接触抵抗を低減させることが可能である。第3に、このコンタクト層25を用いたLEDを製作した場合、従来の約半分の電圧で同等のLED出力が得られる。第4に、エピタキシャル層形成のためのラジカルガン11と、コンタクト層25形成のためのラジカルガン12を同一成長チャンバ5内に設置することによって、半導体表面を大気に晒すことなく、基板7上にエピタキシャル層を形成した後にコンタクト層25を形成できるため、基板7表面を大気中の不純物から保護でき、良好なエピタキシャル層-コンタクト層25との界面を得ることができる。

【0029】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、p型I-III族ワイドギャップ化合物半導体のコンタクト層に窒素を多量(例えば $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)に導入することにより、これと接触する金属とをオーミックに接触させ、また、接触抵抗を減少させることができ、このコンタクト層を発光ダイオードやレーザダイオードの電極に適用した場合には、動作電圧の低減が可能となり、さらにレーザダイオードでは発熱の減少に伴うレーザしきい値電流密度の低減につながる。これによりレーザダイオードにおいて室温連続発振が可能となる。

【0030】また、コンタクト層の厚さは、10nm以下であることによってこのコンタクト層の直列抵抗を低減させ、これを用いた化合物半導体装置の消費電力を低減させることが可能である。

【0031】高周波(RF)または電子サイクロトロン共鳴(ECR)により生成された窒素プラズマを用いて

窒素原子が多量にコンタクト層に混入されることによって、上記と同様の作用効果を生ずる。コンタクト層に、プレーナードーピングにより窒素原子が多量に混入されていることによって上記と同様の作用効果を生ずる。さらに、高周波(RF)または電子サイクロトロン共鳴(ECR)のオリフィス径が1mmφ以上であることによって窒素ガスの流速を増加でき、プロセス時間の短縮が可能となる。

【0032】化合物半導体装置の製造装置において、発光層への窒素導入用の第1のラジカルガンとこれよりオリフィス径の大きい窒素導入用の第2のラジカルガンを成長チャンバ内に備えることによって、化合物半導体表面を大気に晒すことなく、化合物半導体上にエピタキシャル層を形成した後にコンタクト層を形成できるため、化合物半導体表面を大気中の不純物から保護でき、良好なエピタキシャル層-コンタクト層界面を得ることができ、これらの接合の不完全性に起因するリーク電流等の特性劣化を防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係るコンタクト層を有する半導体装置を製造するための分子線エピタキシャル成長装置の説明図である。

【図2】本発明の一実施例に係るコンタクト層を有する半導体装置の縦断面構成を示す図である。

【図3】本発明の一実施例で得られた窒素多量ドーブp型ZnSeエピタキシャル結晶の電流-電圧特性を示す図である。

【図4】低抵抗p型ZnSeエピタキシャル結晶($N_A - N_D \sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)の電流-電圧特性を示す図である。

【図5】本発明の一実施例で得られた窒素多量ドーブp型ZnSeエピタキシャル結晶内の窒素原子濃度の深さ方向分布を示す図である。

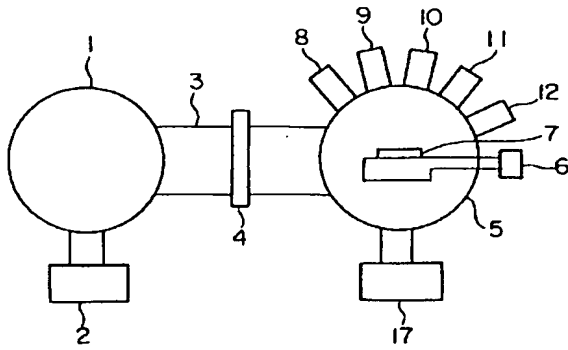
【図6】本発明の一実施例で得られた窒素多量ドーブp型ZnSeエピタキシャル結晶上に形成したTLMパターンによる接触抵抗測定に係る電極間距離に対する抵抗値依存性を示す図である。

【図7】ZnSeに混入した窒素原子濃度に対する活性化率を示す図である。

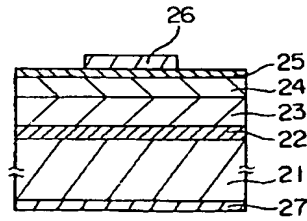
【符号の説明】

1…導入チャンバ、2…高真空用ポンプ、3…搬送室、4…ゲートバルブ、5…成長チャンバ、6…マニピレータ、7…基板、8、9、10…セル、11、12…ラジカルガン、17…超高真空用ポンプ、21…GaAs基板、22… n^+ -ZnSe層、23… n -ZnSe層、24… p -ZnSe層、25…コンタクト層、26、27…電極。

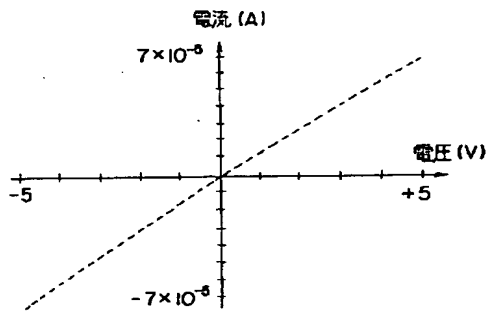
【図 1】



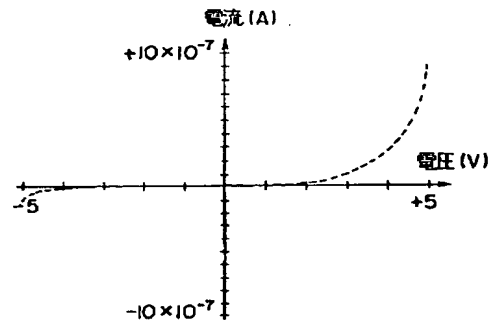
【図 2】



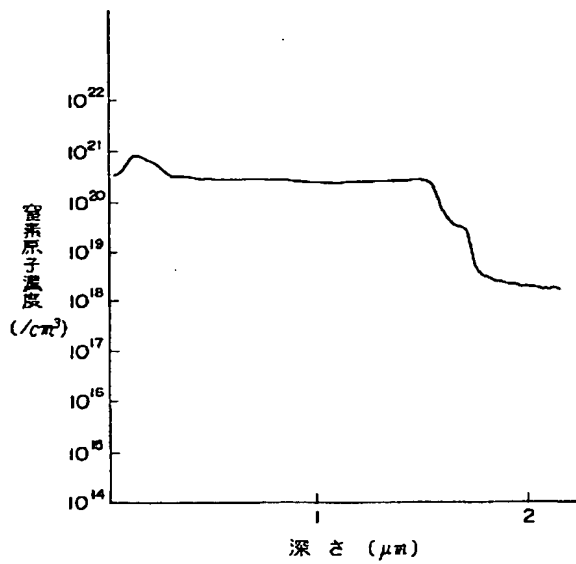
【図 3】



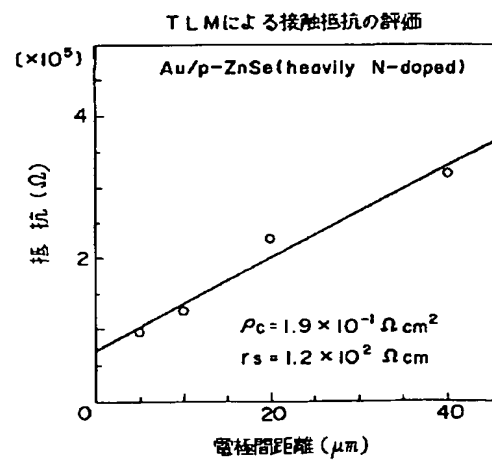
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

